Ueber einige Selenketone von

Rudolf Zimmermann

Carl Hinstorffs
Buchdruckerei
Rostock • 1899

Ueber

einige Selenketone.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Rudolf Zimmermann

aus

Dresden.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1899.

Ref.: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0081

Einleitung.

Ketone, in denen der Wasserstoff teilweise durch Schwefel oder schwefelhaltige Radicale ersetzt ist, sind bis jetzt noch nicht hergestellt worden. Es sind jedoch Verbindungen bekannt, die in naher Beziehung zu derartigen Ketonen stehen, nämlich solche Ester der Acetessigsäure, in welche man Schwefel eingeführt hat. Hierher gehört z. B. der Thiacetessigsäureäthylester, welcher der Formel

$$\begin{array}{c} CH_3\,CO\,CH\,COO\,C_2H_5 \\ | \\ S \\ | \\ CH_3\,CO\,CH\,COO\,C_2H_5 \end{array}$$

entspricht.

Dieser Ester wurde auf verschiedene Weise erhalten.

H. Hübner[1] und K. v. Buchka stellten ihn durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf Natriumacetessigester her.

Die Reaktion geht hierbei nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{array}{l} 2\,CH_3\,CO\,CH\,Na\,COO\,C_2H_5 + S_2Cl_2 \\ = S + 2\,NaCl + CH_3\,CO\,CH\,COO\,C_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad S \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3\,CO\,CH\,COO\,C_2H_5 \end{array}$$

[1]) Ber. 18, 2091.

Delisle[1] erhielt dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf Acetessigester, während K. v. Buchka und Ch. Sprague[2] statt desselben Natriumacetessigester verwandten.

A. Michaelis und Philipps[3] beobachteten die Bildung des Thiacetessigesters bei der Einwirkung des Thionylchlorids auf Acetessigester, und M. Schultz[4] erhielt den Ester durch Wechselwirkung der Thioderivate der sekundären aliphatischen Amine mit Acetessigester; er stellte auf diese Weise den Methyl- und Aethylthiacetessigester dar.

R. Schönbrodt[5] gewann den Thiacetessigester, indem er Schwefel mit Kupferacetatessigester in Benzollsöung erhitzte.

$$\begin{array}{l} CH_3CO\,CH\,COO\,C_2H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad Cu \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3CO\,CH\,COO\,C_2H_5 \end{array} + 2S = CuS$$

$$+ \quad \begin{array}{l} CH_3CO\,CH\,COO\,C_2H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; S \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3CO\,CH\,COO\,C_2H_5 \end{array}$$

Er versuchte nun den Thiacetessigester zu verseifen. Man hätte hierbei eine Ketonspaltung erwarten können, und es wäre auf diese Weise ein Weg zur Darstellung der gewünschten schwefelhaltigen Ketone erschlossen worden. Es ging aber bei dieser Verseifung nur eine Säurespaltung vor sich, indem Thioglykolsäure neben Essigsäure und Alkohol entstand:

---

[1]) Ber. 20, 2008; Annal. 260. 264.
Ber. 22, 306;
[2]) Ber. 22, 2541.
[3]) Ber. 23, 559.
[4]) Inaug. Diss., Rostock 1896.
[5]) Annal. 253, 197.

$$\begin{array}{l} CH_3CO\,CH\,COO\,C_2H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; S \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3\,CO\,CH\,COO\,C_2H_5 \end{array} + 4KOH$$

$$= 2CH_3COOK + \begin{array}{l} CH_2COOK \\ | \\ S \\ | \\ CH_2COOK \end{array} + 2C_2H_5OH$$

Später versuchten A. Michaelis und F. Loth,[1] durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Aceton und Acetophenon Verbindungen herzustellen, in denen der Schwefel, ebenso wie beim Thiacetessigester an Stelle von zwei Wasserstoffatomen in zwei Moleküle eingetreten ist. Diese Versuche führten zu keinem positiven Resultat. Die genannten Forscher erhielten bei der Reaktion von Thionylchlorid auf Aceton unter starker Entwickelung von Salzsäure und schwefliger Säure neben Mesityloxyd ein Oel, aus dem kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte. Ebenso blieb der Versuch mit Acetophenon resultatlos.

Schon in der Mitteilung von A. Michaelis und Philipps, in welcher die Darstellung des Thiacetessigesters mit Hülfe von Thionylchlorid beschrieben ist, wird darauf hingewiesen, dass bei der Einwirkung von Selenylchlorid auf Acetessigester wahrscheinlich ein Selenacetessigester entstehen würde. Dieser Versuch, das Selen in den Ketonrest einzuführen, ist bisher mit dem Acetessigester noch nicht gelungen,[2] wohl aber direkt mit Ketonen, und zwar wider alles Erwarten mit überraschend gutem Erfolge.

A. Michaelis und Fr. Kunckell[3] liessen Selentetrachlorid auf Aceton und Acetophenon in ätherischer

---

[1]) Ber. 27, 2548.

[2]) Bringt man Acetessigester zu einer ätherischen Lösung von Selentetrachlorid, so entwickelt sich zwar Salzsäure, jedoch rotes Selen scheidet sich dabei ab. Die filtrierte und eingedampfte Lösung hinterliess ein gelbes Oel, das vorläufig noch nicht weiter untersucht wurde.

[3]) Ber. 30, 2825.

Lösung einwirken. Es entstanden dabei krystallisierte Verbindungen der Formel $Cl_2Se(CH_2COCH_3)_2$ und $Cl_2Se(CH_2COC_6H_5)_2$, entsprechend, also Körper, in denen zwei Ketonreste mit einem vierwertigen Selenatom verbunden sind, welches noch anderseits mit zwei Chloratomen verknüpft ist.

Kunckell[1] beschreibt die Einwirkungsprodukte von Selentetrachlorid auf Aceton und Acetophenon sowie ihr Verhalten genauer. Die noch an das Selenatom gebundenen Chloratome durch Ketonreste zu ersetzen, ist nicht gelungen; es wären dann Verbindungen entstanden, in denen das vierwertige Selenatom mit vier Kohlenstoffatomen in Bindung stände; eine Vereinigung, die schon nach den Untersuchungen von Rathke[2] nicht wahrscheinlich war.

Während nun auf Aceton, Acetophenon und Propiophenon Selentetrachlorid leicht einwirkt unter Bildung schön krystallisierter Selenverbindungen war es nicht möglich, auch das Butyrophenon ($C_6H_5COCH_2CH_2CH_3$) mit positivem Erfolge zu verwenden. Ebenso gelang es Kunckell nicht, Selenderivate des Methyl-Aethyl- und Diäthylketons zu erhalten. Die Stabilität der Selenchlorketonverbindungen scheint demnach an bestimmte Radikale gebunden zu sein. Eine Acetylamidogruppe in Parastellung zum Ketonrest hindert die Reaktion nicht, macht sogar die entstandenen Verbindungen haltbarer. —

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Kunckell studierte ich die Einwirkung von Selentetrachlorid auf einige gemischte aromatisch-aliphatische Ketone und versuchte, in dem bereits dargestellten Dichlorselenoacetophenon die beiden Chloratome durch Sauerstoff, beziehungsweise durch zwei Hydroxylgruppen zu ersetzen. Dieser Versuch misslang zwar, doch entstand bei der Einwirkung von Wasser ein Diselenoacetophenon. Ferner erhielt ich bei der

---

[1]) Inaug. Diss., Rostock 1895.
[2]) Annal. 152, 210.

Reduktion des Dichlorselenoacetophenons mit Zinkstaub eine halogenfreie Verbindung, in welcher das Selen zweiwertig auftritt.

Dieses Selenoacetophenon addiert mit Leichtigkeit Brom, und die Bildung eines Hydrazons charakterisierte es als Keton.

Ein ähnliches Reduktionsprodukt entstand bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Dichlorselenotolylmethylketon.

Weiterhin versuchte ich, die von A. Michaelis und Kunckell vorläufig unter Reserve angegebene Konstitutionsformel des Dichlorselenoacetophenons ($Cl_2Se(CH_2CO\,C_6H_5)_2$) zu beweisen.

Experimenteller Teil.

Die Versuche, die beiden Chloratome in dem Dichlorselenoacetophenon durch ein Sauerstoffatom oder zwei Hydroxylgruppen zu ersetzen, blieben, wie bereits erwähnt, resultatlos. Bei den folgenden Reaktionen wurden nur intermediär derartige Verbindungen erhalten; wenigstens kann dies aus den entstandenen Zersetzungsprodukten angenommen werden.

Der Ersatz des Chlors wurde mit feuchtem Silberoxyd und mit Kaliumhydroxyd versucht; die Reaktion hätte dabei nach folgenden Gleichungen verlaufen können:

$$Cl_2Se(CH_2CO\,C_6H_5)_2 + Ag_2O + H_2O = OSe(CH_2CO\,C_6H_5)_2 + 2\,AgCl + H_2O$$

und

$$Cl_2Se(CH_2CO\,C_6H_5)_2 + 2\,KOH = OSe(CH_2CO\,C_6H_5)_2 + 2\,KCl + H_2O.$$

I. Die alkoholische Lösung des Dichlorselenoacetophenons wurde längere Zeit am Rückflusskühler mit einer überschüssigen Menge von frisch gefälltem Silberoxyd gekocht, ein ander Mal in der Kälte mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe nur noch eine mässige Chlorreaktion gab. Die abfiltrierten alkoholischen Lösungen wurden auf dem Wasserbade eingeengt. In allen Fällen bekam ich ein gelbes Oel, welches nur noch Spuren von Chlor enthielt. Jedoch bald schied sich rotes Selen aus,

und gleichzeitig machte sich der Geruch nach Acetophenon bemerkbar. Der Versuch, durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure oder Einleiten von Salzsäuregas das Ausgangsprodukt zurückzuerhalten, scheiterte. Es war also jedenfalls schon in dem noch klaren Oele eine Umsetzung anderer Art vor sich gegangen. Trotzdem sei hervorgehoben, dass die grösste Menge des Chlors im überschüssigen Silberoxyd als Chlorsilber nachzuweisen war.

II. Der Ersatz der Chloratome wurde nun mit Kaliumhydroxyd versucht. A. Michaelis und Fr. Kunckell[1] erwähnen bereits, dass das Dichlorselenoacetophenon beim gelinden Erwärmen mit Natronlauge eine gelbe, zähe Masse, wahrscheinlich das Hydroxyd, bildet unter gleichzeitigem teilweisen Zerfall in Acetophenon und selenige Säure. Diesen Versuch wiederholte ich, nahm jedoch die hierbei entstandene gelbbraune, zähe Masse in Aether auf. Die getrocknete ätherische Lösung wurde dann verdunstet, es hinterblieb ein dunkelbraunes, aber klares Oel, welches noch Chlor enthielt. Ein halogenfreies Produkt konnte hieraus nicht erzielt werden. Die vom Aether getrennte alkalische Lösung enthielt geringe Mengen selenige Säure und zwar umsomehr, je länger und stärker die Erhitzung mit dem Chlorselenketon vorgenommen worden war.

Ein weiterer Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

2,0 g Dichlorselenoacetophenon löste ich durch gelindes Erwärmen in Alkohol und fügte dann die ebenfalls in Alkohol gelöste berechnete Menge von Kaliumhydroxyd hinzu (0,5772 g). Schon beim gelinden Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade machte sich, besonders im auffallenden Lichte, eine rötliche Färbung der Flüssigkeit bemerkbar. Wurde die Erwärmung unterbrochen, so schieden sich beim Erkalten schön rot gefärbte, glitzernde

[1]) Ber. 30, 2827.

Krystalle ab, die nur aus Chlorkalium bestanden. Die rote Farbe rührte von anhaftendem Selen her. Bei längerem Stehen, schneller, sobald das Erwärmen von neuem begonnen wurde, fielen grössere Mengen von Selen aus. Durch die anfängliche Bildung von Chlorkalium ist wohl anzunehmen, dass bei diesem Versuche zunächst eine Umsetzung im Sinne der oben angegebenen Gleichung vor sich gegangen ist. Die Ausscheidung von Selen berechtigt zu dem Schluss, dass sich das gewünschte sauerstoffhaltige Produkt unter Aufnahme von Wasser in selenige Säure und freies Keton zerlegt, welch' letzteres dann durch die selenige Säure oxydiert wird.

1. $Cl_2Se(CH_2COC_6H_5)_2 + 2KOH = 2KCl + OSe(CH_2COC_6H_5)_2 + H_2O$

2. $2\ OSe(CH_2COC_6H_5)_2 + HOH = 2SeO_2 + 2CH_3COC_6H_5$

3. $4CH_3COC_6H_5 + 2SeO_2 = C_6H_5COOH + 2Se + CO_2 + H_2O + 3CH_3COC_6H_5$

Es mussten also Acetophenon und Benzoësäure in der alkoholischen Lösung enthalten sein. In der That gelang es mir, beide Verbindungen nachzuweisen. Zu diesem Zweck erwärmte ich die mit Kalilauge versetzte alkoholische Lösung des Chlorselenketons solange am Rückflusskühler, bis die Ausscheidung von Selen ihr Ende erreicht hatte. Hierauf liess ich erkalten und filtrierte vom ausgeschiedenen Selen und Chlorkalium ab. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestilliert. Der wässrige Rückstand, in dem noch geringe Mengen von Chlorkalium enthalten waren, wurde dann stark alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der mit Wasser mehrfach gewaschene, darauf getrocknete Aether hinterliess nach dem Verdunsten ein braunes, nach Acetophenon riechendes Oel, welches nach der Destillation mit Hülfe von Phenylhydrazin als solches erkannt wurde. Die

alkalische wässrige Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, gab einen gelben Niederschlag. Derselbe wurde mit Aether aufgenommen und konnte nach dem Verdunsten des Aethers als Benzoësäure identifiziert werden. Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die alkoholische Lösung des Chlorselenketons nach dem Zusatze von Kalilauge während der Ausscheidung von Selen eine deutliche Reaktion auf selenige Säure ergab, ein Beweis, dass eine Reaktion nach den drei angeführten Gleichungen stattgefunden haben musste.

Fernerhin liess ich das Kaliumhydroxyd in Form einer sehr verdünnten, wässrigen Lösung auf das Chlorselenketon in nachstehender Weise einwirken.

Das Dichlorselenoacetophenon wurde mit einer grösseren Menge Wasser angerieben und nun die berechnete Menge Kalihydrat in sehr stark verdünnter Lösung zugefügt. Diese Mischung wurde in einer Flasche mit etwa der Hälfte ihres Volumens Aether längere Zeit geschüttelt. Der Aether sollte das entstehende sauerstoffhaltige Produkt aufnehmen und so einer eventuellen Einwirkung des Kalis entziehen.

Der Aether färbte sich beim Schütteln sehr schnell gelb. Das durch beigemengtes Chlorselenketon anfangs milchig gefärbte Wasser wurde ziemlich klar und reagierte nicht mehr alkalisch. Der Aether ergab beim Verdunsten ein braunes Oel, in welchem ich Selen, Chlor und organische Substanz nachwies. Die filtrierte wässrige Lösung dampfte ich auf dem Wasserbade ein. Es hinterblieb eine Salzmasse, die aus Chlorkalium und selenigsaurem Kalium bestand. Auch hierbei war es also nicht möglich, das sauerstoffhaltige Produkt zu isolieren; dasselbe hatte sich jedenfalls anfangs gebildet Die Zerlegung in selenige Säure und freies Keton war ebenfalls vor sich gegangen. Da aber das gebildete Acetophenon sofort vom Aether aufgenommen wurde, so war es auf diese Weise vor der oxydierenden Wirkung der selenigen Säure geschützt, die

anderseits zum grössten Teile von dem noch vorhandenen Kali gesättigt wurde. Auf diese Weise war die Reaktion zum Stillstand gebracht worden. In der ätherischen Lösung mussten demnach Acetophenon und geringe Mengen des noch unzerlegten Chlorselenketons vorhanden sein. Thatsächlich konnte ich in dem, durch Verdunsten des Aethers erhaltenen braunen Oel das Acetophenon auf bereits vorher angegebene Weise erkennen.

Diselenoacetophenon.

$Se_2(CH_2CO\,C_6H_5)_2$

Nach den Beobachtungen, welche im Vorhergehenden bei der verschiedenartigen Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf das Dichlorselenketon gemacht wurden, war wohl die Annahme berechtigt, dass das Aetzkali, das Chlor durch Sauerstoff zu ersetzen, in diesem Falle zu stark sei. Es wurde demnach folgender Versuch vorgenommen:

Etwa 5,0 g Dichlorselenoacetophenon wurden mit ungefähr 250 ccm Wasser angeschüttelt und dann 200 ccm Aether hinzugefügt. Das Ganze wurde in einem geeigneten Gefäss mehrere Stunden hindurch geschüttelt. Nach Verlauf von etwa drei bis vier Stunden hatte der Aether eine gelbe Farbe angenommen und die wässrige Flüssigkeit war dabei vollständig klar geworden. Dieselbe reagierte stark sauer. Von der ätherischen Lösung getrennt und mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, hinterliess sie auf dem Wasserbade eingedampft, einen Rückstand, der ausser geringen Spuren von organischer Substanz nur Chlornatrium enthielt. Selen war nicht nachzuweisen.

Die mit Chlorcalcium entwässerte ätherische Lösung dampfte ich auf ungefähr ein Drittel ihres ursprüng-

lichen Volumens ein und brachte sie dann auf Eis. Nach kurzer Zeit hatten sich Krystalle abgeschieden, die, von der Mutterlauge befreit und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende, lichtbrechende Blättchen darstellten. Dieselben waren vollständig chlorfrei. Am Platindraht in die Flamme gebracht, verbrannten die Krystalle mit deutlicher blauer Flamme (Selenflamme). Die Mutterlauge hinterliess beim vollständigen Verdunsten eine weisse Krystallmasse, die einen stechenden, an Chlorketon erinnernden Geruch besass. Aus dieser Krystallmasse wurde noch durch Lösen in Alkohol und plötzliches Abkühlen der alkoholischen Lösung eine kleine Menge des selenhaltigen Produktes erhalten. Die alkoholische Lösung wurde dann verdampft, der weisse Rückstand mit Natronlauge übergossen und die alkalische Mischung ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten weisse Krystalle, die sich durch ihren stechenden, zu Thränen reizenden Geruch als Chlorketon zu erkennen gaben. Die wässrige alkalische Lösung wurde angesäuert und der hierbei entstandene flockige Niederschlag ebenfalls ausgeäthert. Beim Verdunsten hinterblieb eine organische Säure, die, durch Sublimation rein erhalten, bei 121 ° C schmolz, also Benzoësäure war.

Die Analysen des selenhaltigen Körpers ergaben folgende Resultate:

I. 0,1585 g ergaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,2816 g CO_2 und 0,0622 g H_2O, entsprechend 0,0768 C und 0,006911 H.

II. 0,3628 g Substanz ergaben 0,1450 g Selen.

	Berechnet	Gefunden:
für $C_{16}H_{14}O_2Se_2$:		
Se =	39,89 %	39,91 %
C =	48,48 %	48,45 %
H =	3,53 %	4,36 %

Die Analyse entspricht also der Formel

$$Se_2(CH_2COC_6H_5)_2.$$

Die Verbindung schmilzt bei 125° C; löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure Selen aus. Zwei Moleküle des Dichlorselenoacetophenons müssen bei dieser Reaktion zusammengetreten sein unter gleichzeitiger Abgabe von Chlorketon und zwei Atomen Chlor:

$$2\,Cl_2\,Se(CH_2CO\,C_6H_5)_2 = 2\,Cl + 2\,CH_2Cl\,CO\,C_6H_5 + Se_2(CH_2\,CO\,C_6H_5)_2$$

Das Chlor muss dann unter Zuhülfenahme von Wasser oxydierend gewirkt haben. Dieser Vorgang beweist das Vorhandensein der Benzoësäure in der ätherischen und von Salzsäure in der wässrigen Lösung:

$$6\,Cl + 3\,H_2O + C_6H_5\,CO\,CH_2Cl = 7\,HCl + C_6H_5\,COOH + CO_2$$

Für die Konstitutionsformel des Diselenids sind drei Fälle möglich:

1. $Se = Se(CH_2\,CO\,C_6H_5)_2$

2. $(C_6H_5\,CO\,CH_2)Se - Se(CH_2\,CO\,C_6H_5)$

oder

3. $(C_6H_5\,CO\,CH_2)\,Se \equiv Se(CH_2CO\,C_6H_5)$.

Besonders nach der ersten und zweiten Formel könnte man erwarten, dass eine Addition von Halogen sehr leicht vor sich ginge. Ein darauf hinzielender Versuch führte jedoch zu keinem Resultat.

Etwa 0,4 g des Diselenids übergoss ich mit ungefähr 15 ccm Aether und leitete, ohne Rücksicht auf eine vorherige Lösung, in dieses Gemisch Chlor. Hierbei fand eine vollständige Lösung statt, und der Aether färbte sich gelb. Als kein Chlor mehr absorbiert wurde, überliess ich die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, der

wieder den stechenden Geruch des Chlorketons besass. Ich digerierte einige Zeit mit warmem Wasser und filtrierte dann vom Ungelösten ab. Im Filtrat konnte ich Selen in bedeutender Menge nachweisen, während die auf dem Filter zurückgebliebene Krystallmasse nur noch Spuren von Selen, aber Chlor und organische Substanz enthielt. Diese Krystallmasse, in welcher sich Chloracetophenon schon durch seinen zu Thränen reizenden Geruch bemerkbar machte, wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt so feine glänzende Blättchen von Chloracetophenon, die bei 56 ° C schmolzen. Durch die Einwirkung des Chlors waren also beide Selenatome von den Phenacylresten unter Bildung von Chlorketon getrennt worden. Dieser Umstand lässt wohl mehr auf die erste oder dritte Formel schliessen.

Der Versuch, mit Phenylhydrazin eine krystallisierte Verbindung zu erhalten, misslang.

Das in Alkohol gelöste Diselenid brachte ich mit etwas mehr als der berechneten Menge essigsaurem Phenylhydrazin zusammen. Nach kurzer Zeit entstand eine Trübung und schliesslich wurde eine rote, siegellackartige Masse abgeschieden, die auf Thonplatten gebracht, im evakuierten Exsikkator getrocknet, fest wurde; an der Luft aber bald zerfloss. Trotzdem machte ich eine Stickstoffbestimmung. Es wurden hierbei 7,7 % N gefunden, während 9,7 % N für das Hydrazon berechnet waren.

Der Versuch, ein Oxim herzustellen, schlug ebenfalls fehl. Das in Alkohol gelöste Diselenid wurde mit der berechneten Menge Hydroxylamin zusammengebracht, jedoch fand bereits nach wenigen Minuten eine Ausscheidung von Selen statt.

Reduktion des Dichlor-selenoacetophenons mittelst Zinkstaub.

Selenoacetophenon.

$Se(CH_2 CO C_6 H_5)_2$

5,0 g Dichlorselenoacetophenon wurden mit ungefähr 400 ccm Schwefelkohlenstoff ohne Rücksicht auf vorherige Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt und dann Zinkstaub im Ueberschuss hinzugefügt. Der hierzu verwandte Schwefelkohlenstoff war vorher, um ihn vollständig von etwa gelöstem Schwefel zu befreien, mit Natronlauge geschüttelt und dann abdestilliert worden.

Das Reduktionsgemisch erhitzte ich solange, bis eine abfiltrierte Probe der Schwefelkohlenstofflösung beim Verdunsten einen Rückstand hinterliess, der nur noch Spuren von Chlor enthielt und beim Reiben mit dem Glasstabe bald fest wurde. Der Schwefelkohlenstoff, welcher dann stark gefärbt war, wurde vom Zink abfiltriert, etwa auf ein Viertel seines ursprünglichen Volumens abdestilliert und der Rest der Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei hinterblieb ein goldgelbes Oel, welches nach geraumer Zeit von selbst, schneller beim Reiben mit dem Glasstabe, kleine Nadeln abschied. Schliesslich entstand eine ziemlich feste, gelbe Krystallmasse. Diese Masse hinterliess, auf Thonplatten gebracht, gelblich gefärbte Krystalle, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine schwach gelb gefärbte Nadeln darstellten. Dieselben waren vollständig chlorfrei und schmolzen bei 73° C.

Die Analysen führten zu obiger Formel.

I. 0,1503 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,3357 CO_2 und 0,0660 H_2O, entsprechend 0,091554 C und 0,007333 H.

II. 0,3195 g gaben 0,0780 Se.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2Se$	Gefunden:
Se = 24,92 %	24,41 %
C = 60,56 %	60,91 %
H = 4,41 %	4,87 %

Hierbei sei erwähnt, dass die Krystalle zur Analyse längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet werden mussten, da dieselben sehr hartnäckig Feuchtigkeit festhielten.

Das Selenoacetophenon löst sich leicht in Aether, Benzol, etwas schwerer in Alkohol, schwer in verdünntem Alkohol.

Die Verbindung ist bei weitem beständiger, als die entsprechende Chlorverbindung, selbst nach längerem Aufbewahren hatte sie ihr altes Aussehen beibehalten.

Bei der Reduktion ist das Selen aus der Vierwertigkeit in die Zweiwertigkeit übergegangen. Leicht addiert dieses chlorfreie Produkt Chlor, Brom und auch Jod.

Löst man die Verbindung in Aether und leitet Chlor ein, so scheiden sich sofort weisse Krystallnadeln von Dichlorselenoacetophenon ab. Hierdurch ist sicher nachgewiesen, dass die erhaltene Verbindung in der That Selenoacetophenon ist.

Dibromselenoacetophenon.

$Br_2Se(CH_2COC_6H_5)_2$

Eine genügende Menge des Selenoacetophenons löste ich in Aether auf und fügte zu dieser Lösung tropfenweise Brom. Die bei jedem einfallenden Tropfen auftretende gelbe Färbung verschwand sofort wieder, und nach einiger Zeit schieden sich weisse Krystallnadeln ab. Sobald die ätherische Lösung dauernd eine Gelbfärbung zeigte, wurde der Zusatz von Brom unterbrochen und die

ausgeschiedenen Krystalle auf einem Filter gesammelt. Dieselben stellten, mit Aether genügend ausgewaschen und getrocknet, gelbgefärbte Nadeln dar, die eine etwas derbere Beschaffenheit als diejenigen der entsprechenden Chlorverbindung besassen. Die Verbindung schmolz bei 97°C, aus Chloroform umkrystallisiert bei 102°C.

Brombestimmung:

0,1657 g gaben 0,1323 Ag Br, entsprechend 0,05629 Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 33,54%	33,97%

Das Bromadditionsprodukt löste sich etwas leichter in Aether als das Chlorderivat. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Schon nach wenigen Tagen tritt eine Braunfärbung ein, und schliesslich zerfliesst die ganze Masse.

Addition von Jod.

Die Addition von Jod gelingt ebenfalls, doch ist das erhaltene Produkt sehr leicht löslich. Das Selenoacetophenon wurde zu diesem Zweck im Glasschälchen mit jodhaltigem Aether übergossen. Beim Umrühren färbten sich die Krystalle kaffeebraun, zugleich wurden dieselben voluminöser, und dann setzten sich grosse Flocken ab. Auf Thonplatten gebracht, erwiesen sich dieselben als ein Gemenge von feinen, braungefärbten, glänzenden Nadeln. Sie schmolzen bei 112°C. Da die Krystalle ihrer leichten Löslichkeit halber nicht genügend ausgewaschen werden konnten und sich ausserdem die Verbindung sehr bald zersetzte, so war es mir nicht möglich, eine stimmende Analyse dieses Additionsproduktes zu erhalten.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Selenoacetophenon.

Die Darstellung eines Hydrazons ging ziemlich glatt vor sich.

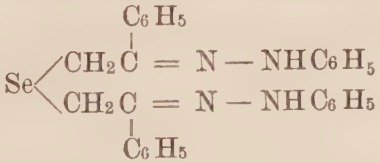
Eine genügende Menge des Selenoacetophenons löste ich in Alkohol und fügte dann frisch destilliertes Phenylhydrazin, mit der nötigen Menge Essigsäure verdünnt, hinzu. Nach kurzer Zeit machte sich in der anfangs klaren Mischung eine Trübung bemerkbar; und nach etwa 2—3 Stunden hatten sich Krystalle abgeschieden. Diese wurden von der Mutterlauge abgesaugt und nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt so gelbgefärbte Krystalle, die, auf Thonplatten einige Stunden über Schwefelsäure getrocknet, sofort analysiert wurden. Ein bestimmter Schmelzpunkt dieses Hydrazons kann nicht angegeben werden. Dasselbe beginnt bei etwa 70 °C zu sintern und ist bei etwa 100° C in eine klare Flüssigkeit verwandelt. Das Hydrazon ist wenig beständig, färbt sich sehr bald rot und geht dann in eine dickflüssige Masse über.

Stickstoffbestimmung:

0,1070 g gaben 9,4 ccm N bei 7° und 769 mm Barometerstand, entsprechend 0,01153944 N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,26 %	10,78 %

Die Analyse entspricht also annähernd der Formel:



Einwirkung von Selentetrachlorid auf einige gemischte aromatisch-aliphatische Ketone.

In den meisten Fällen wurde Selentetrachlorid in ätherischer Lösung zur Anwendung gebracht, doch führte auch das Verfahren, die selenige Säure unter Einleiten von Salzsäuregas in Aether zu lösen und diese ätherische Lösung auf die Ketone einwirken zu lassen, zum Ziele. Die erste Methode ist jedoch, da sie eine bessere Ausbeute liefert mehr zu empfehlen.

Wie bei der Darstellung des Dichlorselenoacetophenons erwähnt ist, erhält man nach letzterem Verfahren eine grössere Menge des Chlorselenketons, welches durch ausgeschiedenes Selen rot gefärbt ist und dann erst aus Chloroform umkrystallisiert werden muss. Hierbei hat man aber immer viel Verlust. Nach dem ersten Verfahren, also durch Anwendung von Selentetrachlorid, erhält man ein vollkommen weisses Präparat, wenn etwas mehr als die berechnete Menge des betreffenden Ketons, und anderseits frisch bereitetes Tetrachlorid in Anwendung gebracht wird. Die auf diese Weise hergestellten Verbindungen konnten in den meisten Fällen, mehrmals mit Aether ausgewaschen und getrocknet, sofort zur Analyse verwandt werden.

Dichlorselenopropiophenon.

$Cl_2Se(C_2H_4COC_6H_5)_2$

Eine abgewogene Menge Selentetrachlorid wurde in wasserhaltigem Aether gelöst und der Lösung etwas mehr als das berechnete Quantum Propiophenon zugefügt. Das Gemisch erwärmte ich dann gelinde auf dem Wasserbade, bis ein Entweichen von Salzsäure zu bemerken war.

Nach einiger Zeit schieden sich feine Nadeln ab, und die ätherische Lösung färbte sich gelb. Es ist nötig, das Reaktionsgemisch sehr vorsichtig zu erwärmen, da ein zu langes und zu starkes Erhitzen ein Misslingen des Versuches unter anfänglicher Rötung der ätherischen Lösung und späterer Ausscheidung von Selen zur Folge hat.

Analysen:

I. 0,1220 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,2323 CO_2 und 0,0518 H_2O, entsprechend 0,063355 C und 0,005755 H.

II. 0,1480 g gaben 0,1036 Ag Cl, entsprechend 0,02562 Cl.

III. 0,2039 g gaben 0,0371 Se.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2SeCl_2$:	Gefunden:
Cl = 17,06%	17,31%
C = 51,92%	51,92%
H = 4,32%	4,71%
Se = 18,99%	18,19%

Die so erhaltenen weissen Nadeln lösen sich leicht in Alkohol, schmelzen bei 124°C und sind sehr wenig beständig. Schon nach einigen Tagen färben sich die Krystalle gelb, dann rot; und nach längerer Zeit ist das Ganze zu einer braunen, dicken Flüssigkeit zerflossen. Mit Salzsäure erwärmt, findet unter Abscheidung von Selen Zersetzung statt. Durch Erwärmen mit Natron- oder Kalilauge entsteht eine rote zähe Masse.

Dichlorseleno-p-tolylmethylketon.

$Cl_2Se(CH_2CO\,C_6H_4CH_3)_2$

Frisch bereitetes Selentetrachlorid wird in wasserhaltigem Aether gelöst und dieser Lösung die dem angewandten

Tetrachlorid aequivalente Menge des p-Tolylmethylketons zugesetzt. Das Keton wird zu diesem Zwecke am besten vorher frisch destilliert. Nach Verlauf von etwa einer halben Stunde scheiden sich an den Gefässwandungen unter Entwickelung von Salzsäure feine weisse Nadeln ab, und bald entsteht ein dicker Krystallbrei, der, auf einem Filter gesammelt und mehrmals mit Aether ausgewaschen, eine weisse, filzige Masse ergiebt. Die Krystalle schmelzen bei 126°C, aus Chloroform umkrystallisiert, bei 132° C. Die Analysen führten zu obiger Formel.

I. 0,1484 g, mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,2820 CO_2 und 0,0538 H_2O, entsprechend 0,076909 C und 0.0017080 H.

II. 0,2288 g gaben 0,1594 AgCl, entsprechend 0,039433 Cl.

III. 0,3354 g gaben 0,0643 Se.

Berechnet für $C_{18}H_{18}SeO_2Cl$:	Gefunden:
Cl = 17,06%	17,22%
C = 51,92%	51,82%
H = 4,32%	4,76%
Se = 18,99%	18,11%

Die Verbindung ist beständiger als die vorher beschriebene isomere. Sie löst sich ebenfalls leicht in Alkohol. Mit Salzsäure muss sie längere Zeit gekocht werden, um eine Zersetzung zu bewirken. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird die Flüssigkeit rot gefärbt und zugleich scheidet sich ein gelbbraunes Oel ab.

Selenomethyl-p-tolylketon.

$Se(CH_2COC_6H_4CH_3)_2$

Das Dichlorseleno-p-tolylmethylketon wurde in derselben Weise wie das Dichlorselenoacetophenon mit Zink in schwefelkohlenstoffhaltiger Lösung reduziert. Man erhitzt

5,0 g der chlorhaltigen Substanz mit etwa 400 ccm Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler bis zum Sieden und setzt dann Zinkstaub im Ueberschuss hinzu. Nach Verlauf von etwa drei Stunden ist die Reduktion beendet. Das chlorfreie Produkt löst sich aber bedeutend schwerer in Schwefelkohlenstoff, denn die abfiltrierte Lösung hinterlässt nur wenig beim Verdunsten. Das beim Abfiltrieren auf dem Filter zurückbleibende Zink wird daher am besten mit Aether ausgezogen. Nach Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt eine gelbliche Krystallmasse, die, auf Thonplatten getrocknet und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, feine schwach gelb gefärbte Nadeln ergiebt, die bei 103 °C schmelzen. Diese Nadeln lösen sich schwer in verdünntem Alkohol, leichter in 90 %-tigem Alkohol sehr leicht in Aether und Benzol.

Die Analyse bestätigte obige Formel.

0,1208 g mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,2982 CO_2 und 0,0680 H_2O, entsprechend 0,08132 C und 0,007555 H.

	Berechnet für $Se C_{18} H_{18} O_2$	Gefunden:
C =	62,60 %	62,65 %
H =	5,21 %	5,82 %

Durch Addition von Chlor in ätherischer Lösung entsteht wiederum das Dichlorseleno-p-tolylmethylketon, welches, aus Chloroform umkrystallisiert, bei 132 °C schmilzt. Die Addition von Jod gelingt zwar ebenfalls, doch ist es nicht möglich, den Körper rein zu erhalten, da die Verbindung an der Luft sehr wenig beständig ist.

Dibromselenomethyl-p-tolylketon.

$Br_2 Se (CH_2 CO C_6 H_4 CH_3)_2$

Vorgenanntes Selenoketon wird in Aether gelöst und vorsichtig Brom hinzugefügt. Die beim Eintropfen des

Broms anfangs eintretende Gelbfärbung verschwindet sehr bald, und es scheiden sich weisse Krystalle aus. Sobald die ätherische Lösung dauernd gelb gefärbt erscheint, werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und mit Aether abgewaschen. Das Bromderivat stellt fast weisse, derbe, kleine Nadeln dar, die bei 112°C schmelzen.

Analyse:

0,2020 g gaben 0,1490 g Ag Br, entsprechend 0,063425 Br.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2SeBr_2$	Gefunden:
Br = 31,68%	31,39%

Auch diese Verbindung ist sehr wenig beständig.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Selenomethyl-p-tolylketon.

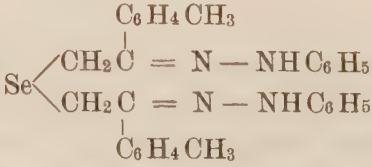
Eine genügende Menge des Selenketons löste ich in Alkohol und setzte frisch destilliertes Phenylhydrazin, in Essigsäure gelöst, hinzu. Es entstand bald eine Trübung, nach einigen Stunden hatte sich eine gelbe, krystallinische Masse ausgeschieden. Dieselbe wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, getrocknet und sofort analysiert. Auch hier kann kein bestimmter Schmelzpunkt angegeben werden.

Stickstoffbestimmung:

0,1308 g gaben 11,2 ccm N bei 11° und 747 mm Barometerstand, entsprechend 0,013124 N.

Berechnet für $SeC_{30}H_{30}N_4$	Gefunden:
N = 10,60%	10,03%

Die Analyse entspricht der Formel:



Das Hydrazon ist ebenfalls wenig beständig.

Dichlorselenomethylmetaxylylketon.

$Cl_2 Se[CH_2 COC_6 H_3(CH_3)_2]_2$

Ein Molekül Selentetrachlorid wurde mit zwei Molekülen Metaxylylmethylketon in ätherischer Lösung zusammengebracht. Die Reaktion ging ebenso glatt wie bei den vorher beschriebenen Verbindungen vor sich.

Ausserdem stellte ich die Verbindung auch dar nach der von A. Michaelis und Fr. Kunckell angeführten Methode.[1] Selenige Säure wurde mit Aether übergossen und dann trockne Salzsäure eingeleitet, bis sich die selenige Säure vollständig gelöst hatte. Hierauf wurde das Keton hinzugefügt. Unter Wärmeentwickelung schieden sich nach kurzer Zeit weisse Nadeln ab, die auf einem Filter mit Aether gewaschen wurden. Aus dem Filtrat schied sich noch mehr Dichlorselenketon aus, das jedoch durch anhaftendes Selen rot gefärbt war und erst durch Umkrystallisieren aus Chloroform rein erhalten wurde. Die von den Krystallen abfiltrierte ätherische Lösung, die Mutterlauge, wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieb als Rückstand ein braunes Oel, in welchem noch Selen nachzuweisen war und aus dem Krystalle abgeschieden wurden, die kein Selen, sondern nur Chlor und organische Substanz enthielten. Diese aus verdünntem Alkohol erhaltenen tafelförmigen Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 62°C lag, besassen einen den Chlorketonen eigenen, beissenden Geruch und bestehen aus

Chlormethylmetaxylylketon[2]

$CH_2 Cl COC_6 H_3(CH_3)_2$

Das Dichlorselenomethylmetaxylylketon stellt feine weisse Nadeln dar, die bei 125°C, aus Chloroform umkrystallisiert, bei 128°C schmelzen.

---

[1]) Ber. 30, 2826.

[2]) Ber. 30. 579.

Analysen:

I. 0,2200 g gaben 0,1424 AgCl, entsprechend 0,03522 Cl.

II. 0,3630 g gaben 0,0630 Se.

Berechnet für $C_{20}H_{22}SeCl_2O_2$	Gefunden:
Cl = 15,99%	16,00%
Se = 17,79%	17,35%

Einwirkung von Selentetrachlorid auf n-Butyrophenon.

Ein Molekül Selentetrachlorid brachte ich in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge, zwei Molekülen n-Propylphenylketon zusammen. Hierbei fand, selbst beim Erwärmen, auch nach längerem Stehen, keine Ausscheidung von Krystallen statt. Der freiwilligen Verdunstung überlassen, färbte sich die ätherische Lösung allmählich rot; dabei entwickelte sich Salzsäure und zurückblieb eine harzige Masse. Auch auf die andere Weise, durch Lösen von seleniger Säure mit Hülfe von Salzsäuregas und Hinzufügen des Ketons, konnte nach dem Verdunsten des Aethers nur eine rote, dickflüssige Masse erhalten werden.

Dichlorselenomethylanisylketon.

$Cl_2Se(CH_2CO\,C_6H_4\,OCH_3)_2$

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man ein Molekül Selentetrachlorid in wasserhaltigem Aether und fügt dann das Anisylketon hinzu. Schon nach kurzer Zeit, ohne dass ein Erwärmen nötig ist, scheidet sich die

Verbindung in Form von weissen Krystallnadeln ab. Auf dem Filter gesammelt und mehrmals mit Aether ausgewaschen, erhält man ein weisses, seidenglänzendes Krystallgemenge, das aus zarten Nädelchen besteht. Die Verbindung schmilzt bei 122° C.

Analysen:

I. 0,1613 g gaben 0,1032 AgCl, entsprechend 0,02553 Cl.

II. 0,1225 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,2172 CO_2 und 0,0425 H_2O, entsprechend 0,05923 C und 0,004720 H.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4SeCl_2$	Gefunden:
Cl	= 15,83%	15,82%
C	= 48,21%	48,35%
H	= 4,01%	3,85%

Mit Kalilauge erwärmt, giebt die Verbindung eine gelbe, zähe Masse. Gegen Salzsäure ist der Körper ziemlich beständig.

Dichlorseleno-p-acetylacetanilid.

$Cl_2Se(CH_2CO\,C_6H_4NH.CO\,CH_3)_2$

Das p. Acetylacetanilid oder Acetylamidoacetophenon wurde nicht nach der von Klinger[1] angegebenen Weise, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chlorzinkanilin dargestellt, sondern nach Kunckell[2] aus Acetanilid, Acetylbromid und Chloraluminium in Schwefelkohlenstoff erhalten.

Das Keton wurde, weil schwer löslich in Aether, in etwas Alkohol gelöst und in dieser Form der ätherischen

[1]) Ber. 18, 2691.

[2]) Patentschrift. D.R.P. 105 199.

Lösung von Selentetrachlorid zugesetzt. Nach Verlauf von etwa einer halben Stunde fand die Reaktion statt. Unter Entwickelung von Salzsäure schied sich eine schwach gelbe, körnige Krystallmasse ab. Dieselbe stellte, von der Mutterlauge getrennt und mehrmals mit Aether ausgewaschen, in getrocknetem Zustande ein körniges, gelbgefärbtes Krystallpulver dar, welches bei längerem Aufbewahren missfarbig wurde. Die Verbindung schmilzt bei 130°C. Die Analysen führten zu obiger Formel.

Analysen:

I. 0,1049 g ergaben 0,06175 AgCl, entsprechend 0,01527 Cl.

II. 0,1277 g. mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,2235 CO_2 und 0,0255 H_2O, entsprechend 0,060954 C und 0,005833 H.

III. 0,4365 g gaben 0,0676 Se.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4SeCl_2N_2$	Gefunden:
Cl = 14,14%	14,55%
Se = 15,73%	15,48%
C = 47,80%	47,73%
H = 3,98%	4,56%

Die Acetylgruppe durch Kochen mit Salzsäure abzuspalten, um ein Amidoselenketon zu erhalten, gelang nicht, sondern die Substanz zersetzte sich vollends.

Dichlorselenomethylpseudocumylketon.

$$Cl_2Se\begin{matrix}CH_2\,CO\,C_6H_2(CH_3)_3\\CH_2\,CO\,C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}$$

Das Methylpseudocumylketon stellte ich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Pseudocumol in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid[1] her.

[1]) Claus, J. p. Chem. [2] 41, 509.

Selentetrachlorid wurde in gewöhnlichem Aether gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge des Ketons hinzugefügt. Die Reaktion wurde durch gelindes Erwärmen unterstützt. Bald fand eine Entwickelung von Salzsäure statt, und es schieden sich feine weisse Nadeln ab, die, mit Aether mehrmals abgewaschen und getrocknet, bei 139° C schmolzen.

Analysen:

I. 0,1920 g gaben 0,1179 Ag Cl, entsprechend 0,029166 Cl.

II. 0,2775 g gaben 0,0460 Se.

III. 0,1331 g gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,2718 CO_2 und 0,0673 H_2O, entsprechend 0,074218 C und 0,007477 H.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_2SeCl_2$:	Gefunden:
Se = 16,73%	16,43%
Cl = 15,04%	15,19%
C = 55,93%	55,76%
H = 5,50%	5,61%

Dichlorselenomethylcumylketon.

$Cl_2Se[CH_2CO\,C_6H_4\,.\,CH(CH_3)_2]_2$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird ein Molekül Selentetrachlorid in wasserhaltigem Aether gelöst und hierzu zwei Moleküle des frisch bereiteten Methylcumylketons gegeben.

Das Keton erhielt ich nach der von Widmann[1] angegebenen Methode durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Cumol in Schwefelkohlenstofflösung mittelst Aluminiumchlorid.

---

[1]) Ber. 21, 2225.

Beim ersten Versuch suchte ich die Reaktion durch gelindes Erwärmen zu fördern, doch zeigte sich, dass bei Anwendung von Wärme der Versuch sehr leicht misslingt. Die Reaktion gelingt sehr gut, wenn man das Reaktionsgemisch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Nach Verlauf von einer halben bis dreiviertel Stunde werden dann weisse, körnige Krystalle ausgeschieden; gleichzeitig entwickelt sich Salzsäure. Die Krystalle wurden mehrmals mit Aether abgewaschen und getrocknet. Sie stellen kleine weisse Nadeln dar von etwas derberer Beschaffenheit als diejenigen, der vorher beschriebenen Verbindung. Die Substanz schmilzt bei 119° C.

Analyse:

0,4980 g gaben 0,0822 Se.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22} H_{26} O_2 Se Cl_2$	
Se = 16,73 %	16,50 %

Dichlorselenoacetyldiphenyl.

$Cl_2 Se (CH_2 CO C_6H_4 C_6 H_5)_2$.

Das Diphenylacetyl wird in Aether gelöst und in dieser Form einer Auflösung der erforderlichen Menge Selentetrachlorid in Aether hinzugefügt.

Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der ätherischen Lösung weisse Nadeln ab. Die getrockneten Krystalle schmelzen bei 132° C, aus Chloroform umkrystallisiert, bei 136 ° C und stellen ein Gemenge von feinen, weissen Nadeln dar. Die vorgenommenen Analysen bestätigten obige Formel.

Analysen:

I. 0,1352 g gaben mit Bleichromat verbrannt, 0,3082 CO_2 und 0,0595 H_2O, entsprechend 0,084054 C und 0,006611 H.

II. 0,1885 g gaben 0,1019 Ag Cl, entsprechend 0,025208 Cl.

III. 0,2829 g gaben 0,0405 Se.

Berechnet für: $C_{28} H_{22} O_2 Se Cl_2$	Gefunden:
Cl = 13,14 %	13,39 %
C = 62,22 „	62,17 „
H = 4,07 „	4,88 „
Se = 14,63 „	14,31 „

Dichlorselenomethylnaphthylketon.

$Cl_2 Se (CH_2 CO C_{10} H_7)_2$

Hierbei wurde das nach Claus und Feist[1] hergestellte α Methylnaphthylketon in Anwendung gebracht.

Ein Molekül Selentetrachlorid löste ich in gewöhnlichem Aether und fügte dann zwei Moleküle des frisch bereiteten Ketons hinzu.

Auch hier wurde nach kurzer Zeit unter Entwickelung von Salzsäure, ohne dass eine Erwärmung nötig war, das Dichlorselenketon ausgeschieden.

Die Verbindung setzte sich als weisse, krümelige Masse am Boden des Gefässes ab. Auf ein Filter gebracht und mehrmals mit Aether ausgewaschen, stellte dieselbe nach dem Trocknen kleine körnige Krystalle dar, die bei 116° C schmolzen.

Analysen:

I. 0,1540 g mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,3312 CO_2 und 0,0558 H_2O, entsprechend 0,090327 C und 0,0062 H.

[1]) Ber. 19, 3180.

II. 0,1404 g gaben 0,0830 Ag Cl, entsprechend 0,002053 Cl.

Berechnet für: $C_{24} H_{18} O_2 Se Cl_2$	Gefunden:
Cl = 14,54 %	14,69 %
C = 59,01 „	58,65 „
H = 3,68 „	4,02 „

Einwirkung von Selentetrachlorid auf Aethylnaphthylketon.

Das Aethylnaphthylketon stellte ich dar, indem ich Naphtalin im Schwefelkohlenstoff löste, Aluminiumchlorid in fein zerriebenem Zustande zugab und das Propionylchlorid tropfenweise hinzuträufeln liess.[1] Das Keton ging bei 25—30 mm Druck zwischen 195° bis 210° C über. Eine Trennung des α und β Ketons wurde nicht vorgenommen.

Bei der Einwirkung von Selentetrachlorid auf das Keton in ätherischer Lösung erhielt ich nur eine sehr geringe Menge einer Substanz. Bei mehreren hintereinander vorgenommenen Versuchen färbte sich in den meisten Fällen die Flüssigkeit sehr bald rot und beim freiwilligen Verdunsten der Lösung hinterblieb, ähnlich wie bei der Einwirkung auf Butyrophenon, unter Salzsäureentwickelung eine rote zähe Masse. Dieselbe bestand aus gefälltem Selen und Chlorketon, kennbar durch seinen charakteristischen stechenden Geruch.

Nur in einem einzigen Falle erhielt ich eine Ausscheidung von Krystallen, in denen Selen, organische Substanz und Cl nachgewiesen werden konnte. Die Verbindung schmolz bei 118° C. Der geringen Ausbeute wegen konnte ich keine Analyse davon machen.

---

[1]) Rousset. Bull. de la societé chimique de Paris [3] 15, 62.

Ueber die Constitution vorgenannter Verbindungen.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Reaktionen zeigen, dass das Selentetrachlorid mit grosser Leichtigkeit mit den gemischten aromatisch-aliphatischen Ketonen zusammentritt unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure. Da die verschiedenartigsten aromatischen Reste in diesen Ketonen zur Anwendung kamen, ohne dass sich eine bedeutende Schwierigkeit bei der Bildung des Dichlorselenketons bemerkbar gemacht hätte, dagegen die Reaktion nicht so leicht vor sich ging, sobald im aliphatischen Rest des Ketons zwei oder mehrere Kohlenstoffatome enthalten waren, so ist man zu der Annahme berechtigt, dass das Selentetrachlorid in den aliphatischen Rest eintritt. Bestätigend hierfür ist die Beobachtung, dass ein Dichlorselenopropylphenylketon durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf Butyrophenon nicht erhalten werden konnte.

Ausserdem stellten bereits A. Michaelis und Fr. Kunckell es als wahrscheinlich hin, dass bei der Entstehung des Dichlorselenoacetophenons das Selen an das Kohlenstoffatom der Methylgruppe gebunden wird, da beide Forscher durch Anwendung von Benzophenon keine entsprechende Reaktion erhielten.[1]

Weiterhin versuchte ich die Konstitution dieser Verbindungen durch folgende Reaktionen zu beweisen.

I. Etwa 0,6—0,7 g des Dichlorselenoacetophenons erhitzte ich 12 Stunden mit ungefähr 10,0 g Wasser im geschlossenen Rohr auf 180°C. Dabei hatte sich schwarzes Selen ausgeschieden, und auf dem Wasser schwammen Oeltropfen. Dasselbe nahm ich in Aether auf und unterzog zunächst die von der ätherischen Lösung getrennte wässrige Flüssigkeit einer Untersuchung. Dieselbe reagierte

[1]) Ber. 30, 2828.

stark sauer und enthielt Salzsäure. Die wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht und dann auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Es hinterblieb nur Chlorkalium. Es waren weder organische Substanz noch selenige Säure nachzuweisen.

Die ätherische Lösung verdunstet, lieferte einen öligen Rückstand, welcher mit Natronlauge versetzt und dann von Neuem ausgeäthert wurde. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten ein Oel, welches sich schon durch seinen Geruch als Acetophenon zu erkennen gab. Das braune Oel wurde destilliert. Es ging eine ziemlich farblose Flüssigkeit über, die mit Hülfe von Phenylhydrazin als Acetophenon identifiziert werden konnte. Der wässrigen alkalischen Lösung setzte ich alsdann Schwefelsäure zu bis zur sauren Reaktion. Dabei schieden sich gelbe Flocken ab. Dieselben nahm ich durch Schütteln mit Aether darin auf. Die gelbe, ätherische Lösung liess ich dann verdunsten, und nun erhielt ich einen gelbgefärbten, krystallinischen Rückstand, der einen schwach aromatischen Geruch besass und sich leicht in wenig heissem Wasser löste. Diese Lösung rötete blaues Lackmuspapier; es lag also eine organische Säure vor. Durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern erhielt ich feine weisse Krystallnadeln mit deutlichen Geruch nach Benzoësäure. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 121 °C.

Bei der Einwirkung des Wassers auf das Dichlorselenketon unter Druck wurden also als Zersetzungsprodukte erhalten: Salzsäure, Selen, Acetophenon und Benzoësäure. Das ausgeschiedene Selen und anderseits das Vorhandensein von Benzoësäure beweisen, dass bei dieser Zersetzung eine Oxydation vor sich gegangen ist. Es ist wohl anzunehmen, dass das Selen aus dem Molekül des Chlorselenketons zunächst in Form der selenigen Säure ausgetreten ist, während das Chlor in Form von Salzsäure entfernt wurde und anderseits die beiden Phenylreste durch

Aufnahme von Wasserstoff in Acetophenon zurückgebildet worden sind.

$$2\,SeCl_2\begin{cases}CH_2\,CO\,C_6H_5\\CH_2\,CO\,C_6H_5\end{cases} + 4\,H_2O$$
$$= 4\,HCl + 2\,SeO_2 + 4\,CH_3\,CO\,C_6H_6$$

Die entstandene selenige Säure hat dann auf einen Teil des Ketons oxydierend unter Bildung von Benzoësäure eingewirkt.

$$2\,SeO_2 + 4\,CH_3\,CO\,C_6H_5 = C_6H_5COOH$$
$$+ 3\,CH_3CO\,C_6H_5 + CO_2 + 2\,Se + H_2O.$$

II. 0,7 g des Dichlorselenotolylmethylketons erhitzte ich für sich im Schiessrohr zwölf Stunden lang auf 180 °C. Hierbei hatte sich eine schwarze Masse abgeschieden und an den Wandungen des Einschmelzrohres befanden sich farblose Krystalle. Der gesamte Rohrinhalt wurde mit Aether ausgezogen. Als Rückstand hinterblieb nur schwarzes Selen.

Den ätherischen Auszug überliess ich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der freiwilligen Verdunstung. Der Rückstand bildete eine gelbbraune, krystallinische Masse, die nur Chlor und organische Substanz enthielt und durch ihren beissenden Geruch ein Chlorketon, welches das Halogen im aliphatischen Rest enthält, vermuten liess. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich eine bei 56 °C schmelzende Verbindung, die hierdurch als Chlormethyltolylketon[1] angesprochen werden konnte.

Die Zerlegung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$Se\begin{cases}CH_2\,CO\,C_6H_4\,CH_3\\Cl_2\\CH_2CO\,C_6H_4\,CH_3\end{cases} = Se + 2\,ClCH_2CO\,C_6H_4CH_3.$$

[1]) Ber 30, 578 ist versehentlich der Schmelzpunkt 67 °C angegeben. Das Keton schmilzt bei 56 °C.

Selenbestimmungen:

Die Selenbestimmungen wurden nach der von Herrn Professor Michaelis[1] angeführten Methode ausgeführt.

Die Substanz wird mit Salpetersäure im Rohr auf 180°C erhitzt, dann der Rohrinhalt in einen grossen Kolben gespült und die Salpetersäure am Rückflusskühler mit einem Ueberschuss von konz. Salzsäure zerstört. Alsdann setzt man schweflige Säure in wässriger Lösung zu.

Bei dieser Bestimmung wird das Selen als solches gewogen. Da die zur Analyse verwandten Substanzen meist nie mehr als 20% Selen enthielten, so war die zur Wägung gebrachte Menge Selen eine sehr kleine, und es konnten kleine Wägefehler bei der Umrechnung in Prozente bedeutende Differenzen hervorrufen.

Hierzu kommt noch der Umstand, dass die zur Verwendung kommenden Filter durch das Hindurchlaufen einer grösseren Menge der stark salzsauren Lösung ziemlich angegriffen werden und so leicht ein Verlust entstehen kann.

Diese Uebelstände veranlassten zu dem Versuche, die bei der Reduktion der gebildeten selenigen Säure entstehende Schwefelsäure zu bestimmen und zwar als Baryumsulfat. Da hiervon natürlich eine grössere Menge zur Wägung gelangt, so wäre hierdurch eine gute Kontrole der Selenwägung möglich. Die Berechnung ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen:

a) $SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = Se + 2H_2SO_4$

b) $2BaCl_2 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4 + 4HCl$

es entspricht also $1Se : 2BaSO_4$

$$\text{oder } \frac{233.2}{79} = 5{,}898,$$

d. h. die gefundene Menge Bariumsulfat ist durch 5,898 zu teilen, um die in der Verbindung enthaltene Menge Selen zu berechnen.

[1]) A. Michaelis und Röhmer, Ber. 39, 2927, Anm. 1.

Bei der Ausführung einer Selenbestimmung in dieser Weise war es natürlich unbedingt nötig, dass eine Oxydation der schwefligen Säure, ausser derjenigen durch die selenige Säure bewirkt, vermieden wurde.

Die Substanz wurde, wie vorher im Rohr, mit Salpetersäure zerstört. Den Rohrinhalt erhitzte ich in einem grösseren Kolben mit konz. Salzsäure in bedeutendem Ueberschuss am Rückflusskühler bis zur Zerstörung der Salpetersäure. Um nun auch die letzten Spuren von etwa vorhandener salpetriger Säure zu entfernen, wurde in die noch heisse Lösung Kohlensäure eingeleitet, sodass auch schliesslich sämtliche Luft aus dem Kolben und dem Steigrohr des Kühlers entfernt war. Dann leitete ich Schwefligsäuregas ein und zwar unter erneutem Erwärmen der Lösung. Die schweflige Säure leitete ich, um sie von etwa anhaftender Schwefelsäure zu befreien, durch eine stark salzsaure Chlorbaryumlösung. Nachdem alles Selen ausgefallen, wurde die schweflige Säure sofort wieder durch einen Kohlensäurestrom verdrängt und dabei die Lösung längere Zeit erhitzt, sodass nun alle überschüssige schweflige Säure entfernt wurde.

Das ausgefällte Selen sammelte ich dann auf einem gewogenen Filter und die abfiltrierte Lösung wurde bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Diesen Rest der sauren Lösung verdünnte ich mit dem zum Auswaschen des Filters verwandten Wasser und fällte aus dieser Lösung die Schwefelsäure nach bekannter Weise mit Hülfe von Chlorbaryum.

Die Versuche ergaben keine völlig befriedigenden Resultate jedoch scheint diese Methode bei kleinen Substanzmengen mit Vorteil anwendbar zu sein. Bei sieben nach der angegebenen Methode vorgenommenen Bestimmungen erhielt ich folgende Zahlen.

	In Arbeit genommene Substanz	Gefälltes Se	% Se	$BaSO_4$	Hieraus berechnetes Se	% Se
I.	0,3009	0,0601	19,97	0,3800	0,0644	21,40
II.	0,4218	0,0849	20,12	0,5346	0,0906	21,48
III.	0,4080	0,0818	20,04	0,5278	0,0894	21,91
IV.	0,4400	0,0881	20,02	0,5513	0,0934	21,22
V.	0,2775	0,0460	16,43	0,2915	0,0494	17,80
VI.	0,5415	0,1089	20,11	0,6540	0,1108	20,46
VII.	0,4980	0,0822	16,50	0,5015	0,0850	17,06

	Berechnet:	Gefunden:	
	Se %	aus dem gefällten Se:	aus $BaSo_4$ berechnet:
I.	20,37 %	19,97 %	21,40 %
II.	20,37 %	20,12 %	21,48 %
III.	20,37 %	20,04 %	21,91 %
IV.	20,37 %	20,02 %	21,22 %
V.	16,73 %	16,43 %	17,80 %
VI.	20,37 %	20,11 %	20,46 %
VII.	16,73 %	16,50 %	17,06 %

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Dr. Fr. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sowie dem Herrn Dr. Fr. Kunckell auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir bewiesene Wohlwollen und die freundliche Unterstützung, welche sie mir während meiner Arbeit in reichem Masse zu Teil werden liessen.